

امواج شیمیایی

• کریستیان ویدال

برخی از واکنشهای شیمیایی می توانند به نحوی غیرعادی بر حسب زمان نوسان یابند. بدین ترتیب که به طور متناوب اجزایی به مصرف می رسند و سپس از نو تولید می گردند. به علاوه مطابق کشفی که در چند سال اخیر به عمل آمده است گاهی در این واکنشها پدیده های بسیار پیچیده تری به وقوع می پیوندد که از بهم ریختگی گذرا آغاز می شوند و با پیشرفت امواج شیمیایی واقعی، اشکال مختلفی را پدید می آورند. به کمک پیشرفتهای حاصل شده در روشهای بسیار حساس پژوهش تجربی و دستگاههای فوق العاده دقیق محاسباتی پژوهشگران روشن کردن رموز حاکم بر این رفتارهای شگفت آور را آغاز نموده اند. برخلاف تصور برخی از دیرباوران این رفتارها نه تنها اتفاقی نیستند، بلکه کاملاً به طبیعت ذاتی واکنش شیمیایی مربوط می شوند. با توجه به این نتایج مؤلف پیش بینی می کند که این مطالعات بتوانند منشأ مفاهیم نوینی در زیست شیمی و حتی در زیست شناسی گردند.

شك وترديد دانشمندان آن دوره در برابر كشف غيرمنتظره بلوسوف نبايد مارا متعجب كند، زيرادر واقع تقريباً تمامي واكنشهاي شيميائي بر حسب زمان رفتاري تقريباً مشابه نشان مي دهند. آنها به طور تصاعدي اجزائي موسوم به واكنشگر را مصرف مي كنند تا اجزاي ديگري به نام محصولات را به وجود آورند. شيميدان از روي عادت توجه خود را به بررسي اين محصولات و حالت تعادلي كه پس از مدتي به وجود مي آيد معطوف مي نمايد. در آن زمان نيز به نظر مي رسيد كه اين نوع تحول يكنواخت يك قاعده عمومي شيمي مي باشد. علي رغم اين «انتقادات» دستورالعمل بلوسوف دربرخي از آزمائشگاههاي ناحيه مسكو پيگيري شدند. در اوائل دهه ۱۹۶۰ شيميدان جواني به نام ژابوتينسكي^۱ پايان نامه خود را به اين واكنش عجيب اختصاص داد و پس از آن نيز كارهاي زيادي را در اين باره به انجام رساند. وي تأكيد نمود كه اين واكنش واقعاً يك نوسان كننده شيميائي است و همانند نوسان كننده هاي فزيكي در قلب محدوده بسيار گسترده «سيستمهاي ديناميكي» قرار مي گيرد. تحول اين سيستمها با تعداد معيني از معادلات رياضي كه به زمان وابسته اند توصيف مي شود.

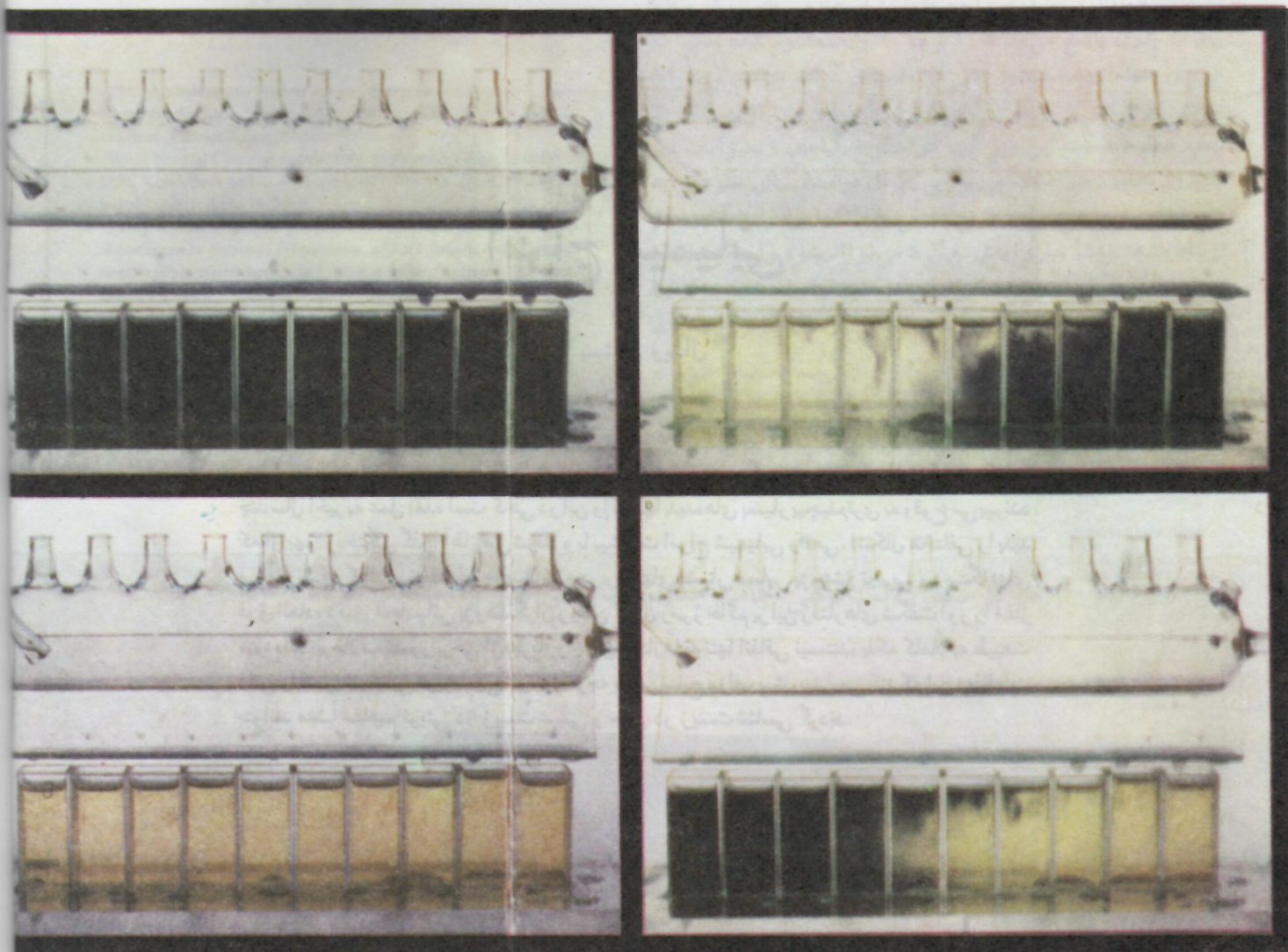
اما دهه ۱۹۷۰ به علت ايجاد جهشي واقعي در درك نظريه سيستمهاي ديناميكي كاملاً متمايز است. در اين سالها به علت پژوهشهاي قاطع لورنتز^۲، روتل^۳، و تكنس^۴ معلوم شد كه برخلاف تصور قبلي، سيستمهاي اتلافي داداي درجه كم مي توانند به جاي

بلوسوف^۱ زيست شيميدان روسي در اوائل دهه ۱۹۵۰ به هنگام بررسي واكنشهايي كه در دست مطالعه داشت به طور اتفاقي به پديده شگفت آوري برخورد نمود. وي ملاحظه كرد كه رنگ محلول واكنشهاي مذكور به طور متناوب تغيير مي كند. بر اساس استدلال وي واكنش، زماني در يك جهت و زماني در جهت ديگر انجام مي گيرد يا به طور خلاصه نوسان مي كند. احتمالاً او مي دانست كه اين كشف بعدها به مجادلات زيادي منجر خواهد شد. بلوسوف كه از اين رفتار شديدآ به هيچان آمده بود تلاش زيادي جهت تعيين مكانيسم قابل قبولي براي اين رفتار به عمل آورد. متأسفانه محيط علمي آن زمان آمادگي پذيرش اين پديده تازه را نداشت. او براي انتشار نتايج پژوهشهاي خود به دو مجله مراجعه كرد كه با جواب منفي آنها روبرو شد. داوران اين مجله ها اظهار داشتند كه مشاهدات بلوسوف را بايد به عنوان پديده هاي اتفاقي تلقى كرد. در واقع به زعم آنها چنين پديده اي مخالف قوانين ترموديناميك بود! به اين ترتيب - به طور موقتي - فرضيه نظري آنها كه داري بنياد صحيحي نيز نبود بر حقايق ارجحيت پيدا كرد و بلوسوف ناگزير كشف خود را در يك مجله گمنامتر و بدون كميتي بررسي به چاپ مي رساند (۱).

• کریستیان ویدال استاد شیمی فیزیک دانشگاه پوردو فرانسه است. به علت پژوهشهایی که درباره رفتار سیستمهای شیمیایی در حالت های غیر تعادلی انجام داده است برنده جایزه لوبل سال ۱۹۸۶ انجمن شیمی فرانسه گردید.

1. A. Zhabotinsky 2. E. Lorenz 3. D. Ruelle 4. F. Takens

1. B. P. Belousov



شکل ۱. واکنش شیمیایی نوسانی از فازهای پی در پی تولید و مصرف گونه‌های مختلف عبور می‌نماید. در صورتی که به محیط یک واکنشگر رنگی که به یکی از گونه‌ها حساس باشد اضافه شود، این خاصیت را به طور متوالی مشاهده می‌کنیم. در اینجا نشاسته آمیدون برای کنترل واکنش که به تناوب پدرا تولید (الف) و مصرف (ج) می‌نماید به محیط افزوده شده است. موقعی که محیط از فازی به فاز دیگر می‌رود،

بیشترت رنگ (ب و د) در محیط ملاحظه می‌شود. بدین لحاظ باید در بین نوسان کننده‌های شیمیایی مجاور به یک اختلاف فاز اولیه قائل شد. در عمل، برای این منظور ده سلول مستقل را در کنار یکدیگر قرار داده‌ایم و به این علت همانند یک تابلوی نورانی، یک تابلوی شیمیایی ایجاد می‌شود.

واکنش بلوسوف-ژابوتینسکی بی‌نظمی‌هایی از نوع بهم‌ریختگی ظاهر می‌شوند.

علاوه بر آن، پژوهشگران توجه خود را به آنچه در فضای واکنش می‌گذشته است معطوف نمودند. به این دلیل آنها تمامی مجموعه ساختارهای فضایی در واکنش‌های شیمیایی را مشاهده و توجیه کردند. بدین ترتیب، مخلوط همگن اولیه واکنشگرها به‌طور خودبه‌خود به مناطقی تقسیم می‌شوند که دارای غلظت‌های مختلفی هستند و واکنش شیمیایی می‌تواند به شکلهای کاملاً مختلفی به تدریج در محیط گسترش یابد.

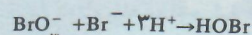
بنابراین توجه زیادی که به این محدوده جدید پژوهشی می‌شود تعجب‌آور نیست. اگر وجود برخی از بهم‌ریختگی‌های گذرای دارای نظم فضایی یا بدون آن در سیستم‌های فیزیکی ساده به‌طور

یک تحول منظم دارای رفتاری نامنظم و به‌ظاهر اتفاقی باشند (۲). دانشمندان این نوع پدیده‌ها را بهم‌ریختگی نام نهاده‌اند. این کشف باعث ظهور معیار جدیدی در توجیه دنیای پیرامون ما می‌گردد. در بیش از یک دهه، پژوهش‌های زیادی در رشته‌های مختلف علوم برای مطالعه قوانین حاکم بر این بهم‌ریختگی انجام گرفته است.

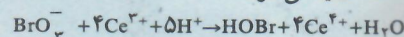
آیا بهم‌ریختگی می‌تواند مانند بسیاری از سیستم‌های دینامیکی در واکنش‌های شیمیایی تناوبی نیز وجود داشته باشد؟ در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ برخی از گروه‌های پژوهشی آمریکایی و فرانسوی توجه خود را به این مسئله معطوف نمودند و نشان دادند که در واکنش مورد بحث دقیقاً حالت بهم‌ریختگی وجود دارد. به عبارت دیگر تحت برخی شرایط تجربی در نوسانات

بهم ریختگی و شواهد تجربی آن در واکنش بلوسوف- ژابوتینسکی

در يك واکنش نوسانی برخی از ترکیبات سیستم شیمیایی تغییرات متناوب منظمی برحسب زمان و فضا از خود نشان می دهند. واکنش بلوسوف- ژابوتینسکی واکنشی است که در آن يك عامل اکسنده قوی (برمات) به برخی از مواد آلی (مانند مالونیک اسید) حمله می کند. این واکنش توسط يك یون فلزی (مانند سرب) که در دو حالت اکسایشی یافت می شود کاتالیز می گردد. تا زمانی که یون Br^- در محیط وجود داشته باشد، BrO_3^- مطابق معادله زیر اکسید می شود:

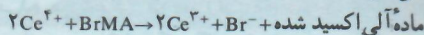


زمانی که تقریباً تمامی Br^- مصرف شد، یون Ce^{3+} اکسید می شود:



وجود Br^- از این واکنش ممانعت می کند. اما وقتی غلظت Br^- تا يك حد بحرانی کاسته می شود، واکنش مذکور به طور خودکار کاتالیز می گردد و یون برمات با سرعت چندین برابر سرعت واکنش اول (Br^-) توسط Ce^{3+} کاهش می یابد.

هیپو برمواسید ماده آلی را برم دار می کند و بر مالونیک اسید ($BrMA$) تولید می گردد. آن گاه مطابق واکنش زیر این اسید با یون Ce^{4+} وارد واکنش می شود:



بنابراین از سرعت واکنش دوم کاسته می شود و در سیستم واکنش کند اولی برتر خواهد شد.

بر اساس واکنشهای اکسایشی- کاهشی شناخته شده، يك واکنش کند موجب از بین رفتن گونه ای می شود که مانع انجام يك واکنش سریع شده است و لذا واکنش ممانعت شده به طور خودکار کاتالیز می شود، ولی همین واکنش خود موجب تولید مجدد عامل جلوگیری کننده می گردد.

از حالت اکسایشی مثبت Br ، Cl ، I و همچنین عناصری مانند N ، P ، Cr و Mn که دارای چند حالت اکسایشی مثبت اند مثالهای متعددی شناخته شده است. شرایط ایجاد حالت نوسانی در این مقاله به طور کافی روشن شده است.

علاوه بر نوسان اکسایشی- کاهشی، در فاز گازی یا بلورین نوسانهایی موسوم به نوسانهای هسته را مشاهده شده اند. به عنوان مثال، می توان از تحول نوسانی گاز CO در آب زدایی فرمیک اسید توسط سولفوریک اسید غلیظ نام برد. گاز مذکور در هر دقیقه

چند بار در محلول کف کرده (مانند لیوان کف دار ماء الشعیر) آزاد می شود و به طور تناوبی کف بالا و پایین می رود. در بلورشناسی و زمین شناسی پدیده های تکراری مشابهی ملاحظه شده است.

واکنشهای صنعتی مهم که در سطح کاتالیزور صورت می گیرند از زمره واکنشهای نوسانی سطحی هستند. از آن جمله می توان فرایندهایی را که در سطح الکترودها رخ می دهند و تحت تأثیر تغییرات متناوب ولتاژ جریان قرار می گیرند به عنوان مثال ذکر کرد. نوسان کننده های ترمودینامیکی واکنشهای شیمیایی حرارت زایی هستند که سرعت آنها شدیداً به دما بستگی دارد. اگر حرارت سریعاً از واکنشگاه تخلیه نشود، سرعت و دما ممکن است با یکدیگر جفت شده و نوساناتی را به وجود آورند. سوختن و کلردار کردن مواد آلی نمونه های بسیار خوبی هستند که شدیداً حرارت زا بوده و هنوز مکانیسم آنها به نحو دقیق شناخته نشده است. از نظر زیست شیمیایی اگر تمام فرایندهای متابولیسم با سرعت مشابهی در يك محل رخ می دادند، نتیجه قطعی و واضح آنها افزایش آنزیمی بود که به عدم وجود زندگی منجر می شد. به عبارت دیگر فرایندهای شامل ترکیبات واسطه بایستی از نظر فضا و زمان با یکدیگر اختلاف داشته باشند. جدا بودن آنها برحسب زمان منجر به ایجاد واکنشهای نوسانی می شود. بهترین مثال اکسایش گلوکوز در حضور کاتالیزور عصا به مخمر بدون سلول است. آنزیم فسفوفروکتوکیناز نیز شدیداً درگیر می باشد و فعالیت آن تحت تأثیر مواد حاصل از اکسایش قرار می گیرد.

مشاهده دیگر رفتارهای نوسانی پیچیده به واقعیت تجربی که امروز به نام رفتار بهم ریخته نامیده می شود نسبت داده شده است و امروزه مورد توجه فراوانی قرار دارد. به طور خلاصه رفتار بهم ریخته را می توان به عنوان رفتاری که به زمان بستگی دارد و به طور میانگین پایا و غیر تناوبی است تعریف کرد. در مسائل جمعی دینامیکی پدیده بهم ریختگی را با تعدادی معادله ریاضی توصیف نموده اند و به همین ترتیب برخی از پژوهشگران با استفاده از معادلات دیفرانسیل معمولی سیستم واکنش شیمیایی را به طور نظری مورد توصیف قرار داده اند که نتایج محاسبه کامپیوتری نیز حالات بهم ریخته را نشان می دهد. امروزه مشابه سازی کامپیوتری تلاش عمیقی جهت درک حقایق و مکانیسمها به شمار می رود. تعداد

زیادی از مطالعات انجام شده بر روی واکنش بلوسوف- ژابوتینسکی در سیستمهای بسته بود که برحسب زمان تقریباً حالت پایا به وقوع می پیوست و احتمالاً به يك نقطه تعادل ثابتی ختم می شد. این نوع شرایط تجربی باعث می شود تا ملاحظه رفتار بهم ریخته حتی در صورت وجود نیز بسیار دشوار و سؤال برانگیز باشد. اما در صورت انتخاب يك سیستم باز ممکن است این رفتار ماهیتاً قابل تعیین باشد. در این سیستم دما و حجم محیط مورد آزمایش ثابت اختیار می شود و سرعت به هم خوردن تغییر می نمی کند و واکنشگرها یا طی زمانهای معین یا به طور پیوسته افزوده می گردند. با بررسی پارامترهای واکنش، نظیر زمان اقامت یا در واقع حجم وارد شده در واحد زمان، معلوم گردیده است که در حالت خاصی (مثلاً زمان / شار معینی) رفتار بهم ریخته ای پدید می آید که به نوسان منجر می شود. در این شرایط مشابه سازی کامپیوتری شباهت فراوانی با نتایج تجربی دارد.

می توان از نتایج تجربی و به دست آوردن ثابتهای سرعت تخمینی برای انتخاب يك مدل مناسب بهره برداری کرد. به منظور دارا بودن شرایط حالتی نوسانی تجربی می بایستی متغیرهای حالت فضای واکنش حداقل سه بعدی باشد که می توان آن را با فرض وجود يك فضای توپولوژی چندلا (manifold) در فضا ساده تر نیز نمود. در این صورت حالت پایای هر سیستم باز را می توان با يك نقطه بر روی چنین فضایی نشان داد. این حالت ظاهراً نسبت به هر اختلال کوچکی ناپایدار است. بنابراین این فرمول تابع فضایی x, y, z می باشد که به صورت دو معادله دیفرانسیلی زیر نشان داده می شود:

$$\frac{dx}{dt} = F(x, y, z, T) \quad \frac{dy}{dt} = G(x, y, z, T)$$

و z غلظت اجزاء، t متغیر زمان، T زمان اقامت و F و G عوامل غیر خطی اند.

هر تغییری در پارامتر موجب حرکت این نقطه می شود. یادآوری می کنیم که واکنش ژابوتینسکی دارای ۱۵ متغیر است. از طرف دیگر در نمایش کامپیوتری برای يك سیستم که آن را اصلاً بهم نمی زنیم حداقل دو متغیر لازم دارد، در حالی که در سیستمی که کاملاً بهم می خورد وجود حداقل سه متغیر الزامی است. با این ترتیب می توان حتی شکلهای مختلف نوسان (دایره، مارپیچ، ...) را نیز توصیف نمود. هرچه تناوبها طولانیتر باشند، حساسیت آنها به اختلال نیز بیشتر خواهد بود.

- J. Chem. Phys., vol 67, No 7, 1od. 1977
- Nature, vol. 271, 5Jan. 1978

تقریباً کامل درك شده‌اند، سیستمهای شیمیایی هنوز در پرده وسیعی از ابهام پنهان هستند. مدل‌سازی ریاضی اغلب بسیار پیچیده است و فقط يك مقابله بسیار فشرده محاسبه و تجربه که مبتنی بر اندازه‌گیریهای دقیق باشد می‌تواند صحت مدل را مشخص سازد (۳). بررسی این پدیده‌های خودسازمان‌یابی در شیمی دارای توانایی عملی بسیاری است، زیرا باعث درك نوینی از واکنشهای زیست‌شیمیایی و زیست‌شناسی می‌شوند و چارچوب نظری قویتری را برای تشریح ریتمها و ساختارهای موجودات ارائه می‌دهند.

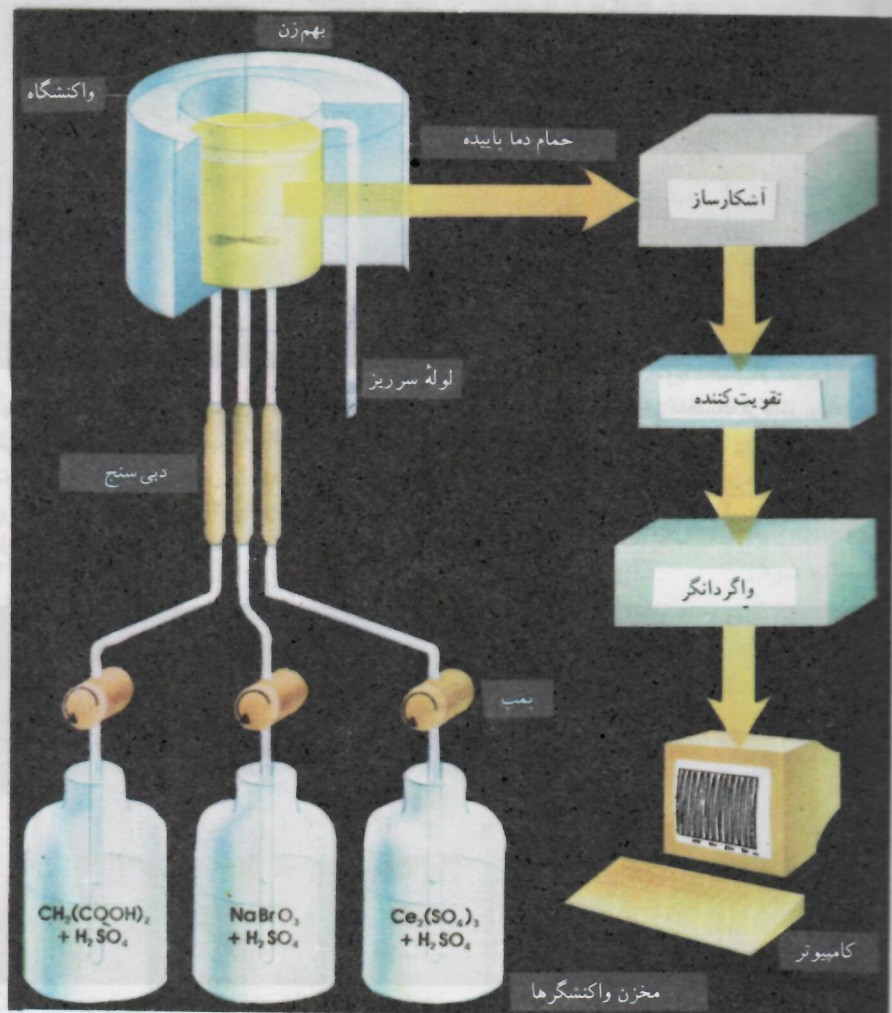
چگونه يك واکنش شیمیایی نوسان می‌کند؟

برای آنکه بفهمیم چگونه در شیمی با رفتارهای بسیار متنوع نوسان‌کننده‌های موقتی، پیشرفت امواج یا تحولات ناشی از بهم‌ریختگی مواجه می‌شویم، باید قبل از هر چیز به واکنشی که موجب شهرت بلوسوف و ژابوتینسکی شده است نظری بیفکنیم. این واکنش عبارت از اکسایش سیتريك اسید توسط پتاسیم پرمنگنات و در حضور کاتالیزور یون سریم می‌باشد. نوسان واکنش با تغییرات متناوب رنگ زرد و بی‌رنگی محلول تعبیر می‌شود. به استثنای برمات با جایگزین کردن تمامی دیگر واکنشگرها از جمله کاتالیزور معلوم شده است که این تغییر رنگ الزاماً رخ می‌دهد. بعد از آن، واکنشهای نوسان‌کننده دیگری نیز كشف شده‌اند. در حال حاضر حداقل سی واکنش شیمیایی نوسانی می‌شناسیم که خاصیت آنها تولید و مصرف تناوبی برخی از اجزای واکنش است (شکل ۱). منشأ این رفتار نوسانی اولین سؤالی است که مطرح می‌شود. در مقایسه با سایر پدیده‌های نوسان‌کننده واقع در مرز فیزیک و شیمی این تنها فکری است که بلافاصله به ذهن خطور می‌کند. به عنوان مثال، می‌توان از لومینسانس متغیر يك تکه فسفر نام برد. اگر يك تکه فسفر تازه بریده شده را در هوا قرار دهیم، این نکته شروع به انتشار يك پرتو مبهم می‌کند که سپس کاهش یافته و قطع می‌شود. با وجود این پس از مدتی مجدداً همان تحول را در چرخه ذکر شده از سر می‌گیرد. دلیل این امر این است که در ابتدا يك پوسته محافظ سطحی به آهستگی روی فسفر تشکیل می‌شود و باعث کندی فرایند واکنش می‌گردد. به عبارت دیگر واکنش لومینسانس فسفر که به علت اکسایش آن توسط اکسیژن هوا می‌باشد و به تدریج شدت خود را از دست می‌دهد. بیش از يك ضخامت معین، این قشر سطحی بسیار ترد و شکننده می‌شود و بالاخره خرد می‌گردد. فسفر مجدداً به طور ناگهانی خود را در معرض هوا می‌یابد و واکنش اکسایش مجدداً آغاز می‌شود. کاملاً آشکار است که این تغییرات را نمی‌توان قانوناً به عنوان يك نوسان‌کننده شیمیایی واقعی منظور داشت. در واقع این تغییرات نتیجه دو تناوب فیزیکی و شیمیایی است که در رقابت با یکدیگر بوده و هر يك زمانی برنده این رقابت‌اند. با این حال در صورت جایگزین کردن پدیده فیزیک سطحی در این مثال، با واکنشی که تأثیر حجمی بگذارد می‌توان بالاخره تصور قابل قبولی از ساختار و نحوه عملکرد يك نوسان‌کننده شیمیایی به دست آورد.

ضاد ترمودینامیکی غیرواقعی (صوری)

در اینجا بسیار بجاست تا در مورد لومینسانس فسفر بر يك عامل

تصمیم گیرنده تأکید شود: سیستم نسبت به اکسیژن هوای مجاور خود در حالت غیرتعادلی دائمی به سر می‌برد (تا زمانی که فسفر وجود دارد). حال اگر فسفر را در يك جعبه بدون منفذ قرار دهیم به زودی تمام اکسیژن مصرف می‌شود و نوسان هم متوقف می‌گردد. واکنش بلوسوف-ژابوتینسکی نیز چنین است. محیط واکنش باید به طور دائم از حالت تعادل دور باشد، در غیر این صورت نوسان نیز از بین می‌رود. به همین علت در انجام واکنش از يك ظرف دهان باز که به طور مداوم با يك واکنشگر تازه تغذیه می‌شود استفاده می‌کنند. علاوه بر آن، یکنواختی ترکیب و دمای محیط با بهم‌زدن شدید تضمین می‌شود (شکل ۲). در همین جا تضاد با ترمودینامیک، که با انتقاد از بلوسوف شروع شد، مطرح می‌شود. زیرا اگر ترمودینامیک فرایندهای برگشت‌ناپذیر ثابت می‌کند که در حالت تعادل هیچ نوسانی رخ نمی‌دهد، در حالت غیرتعادلی همه چیز می‌تواند به طور متفاوتی رخ دهد. در بررسی عمیقتر ترمودینامیک معلوم شد که در تحول یکنواخت سیستمهای غیرتعادلی، دخالت اصل دوم الزامی نیست. بنابراین این اصل در پیدایش يك نظم موقتی یا فضایی هیچ مانعتی ایجاد نمی‌کند و از نوسان يك واکنش شیمیایی جلوگیری نمی‌نماید. با بررسی دقیقتر مراحل مختلف يك واکنش متوجه می‌شویم این واکنش فقط در صورتی نوسان پیدا می‌کند که حداقل یکی از اجزاء به طور کم و بیش مستقیم، سرعت یکی از مراحل تولیدکننده همان جزء را افزایش دهد. اما برعکس همین جزء می‌تواند موجب کاهش سرعت یکی از مراحل شود که آن را به مصرف می‌رساند. این نوع مکانیسم که در طی آن محصول يك واکنش یا نتیجه يك فرایند می‌تواند به طور برگشتی با خود فرایند وارد عمل شوند بسیار عمومی است و در گستره وسیعی ملاحظه می‌شود. این عمل به نام حلقه بازگشتی خوانده می‌شود. در صورتی که اثر و علت ایجاد آن اثر همسو باشد به طور خودکار یکدیگر را تقویت می‌کنند. در حالی که ظاهراً این وضعیت در شیمی بسیار نادر است، اما برعکس در مبحث زیست‌شیمی بسیار فراوان می‌باشد. در این مبحث مفاهیم فعالسازی به وسیله سوستر و مانعت به وسیله محصول عمومیت فراوانی دارد. معادلات ریاضی‌ای که برای توصیف واکنش بلوسوف و ژابوتینسکی به کار برده می‌شوند بسیار پیچیده‌تر از معادلات يك حلقه بازگشتی ساده می‌باشد، زیرا تعداد واکنشگرهای درگیر فراوان است. در طرح واکنشی که در سال ۱۹۷۲ توسط فیلدا، کوروس^۲ و نوی^۳ پیشنهاد شد سیزده جزء دخالت داشتند (۴). اما حتی با بیان ساده‌شده‌ای که شامل فقط سه جزء بود، با استفاده از شبیه‌سازی عددی معادلات ریاضی توسط کامپیوتر، يك روند تناوبی به دست آمد. ولی آنها تا چه میزان نمایاننده واقعیت‌اند؟ چه پارامترهایی تعیین‌کننده واقعی فرایندهای شیمیایی هستند؟ چطور می‌توان مطمئن بود که با پدیده‌ای غیرواقعی روبرو نیستیم؟ برای آنکه بتوانیم به طور مستدل با نتیجه محاسبه روبرو شویم، باید از مشاهدات بصری صرف که مربوط به تغییر رنگ واکنش است فراتر رفت، زیرا محاسبه براساس فرضیه‌ها و احتمالاتی قرار دارد که در مقایسه با واقعیت همیشه قابل شك و تردید است. برای این منظور باید از طریق تحلیل کمی، پدیده‌ها را اندازه‌گیری کرد.



شکل ۲. روند نوسانی واکنش بلوسوف - ژابوتینسکی فقط در حضور واکنشگرهای تازه انجام پذیر می باشد. در اینجا واکنشگاه توسط شار مداوم واکنشگر که توسط یک دبی سنج تنظیم می شود، تغذیه می گردد. زیادی محلول به وسیله یک سیفون خارج می شود. برای آنکه غلظت گونه ها در هر لحظه در محیط یکنواخت باقی بماند، می بایستی مایع شدیداً بهم خورده شود.

علاوه بر آن سرعت واکنش به دما حساس می باشد، بنابراین اگر بخواهیم نتایج قابل تکراری به دست آوریم، باید واکنشگاه را از نظر دما تحت کنترل داشته باشیم. در این صورت می توان تحول واکنش را از طریق طیف - نورسنجی یا پتانسیل سنجی تعقیب کرد.

تجربه به وسیله کامپیوتری که اندازه گیرها را جمع آوری می کند و سپس عملیات ریاضی را انجام می دهد هدایت می شود.

مانع جدی مواجه نمی شود. اما برعکس در هنگام مقایسه نوسانهای غیر منظم پایدار، علی رغم تمام احتیاطهای تجربی به کار برده شده با یک معمای واقعی روبرو می شویم (۶۰۵). از یک طرف مدلهایی که تا آن هنگام با موفقیت به کار گرفته شده بودند، فقط قادر به پیش بینی تحولات کاملاً تناوبی بودند و از طرف دیگر حتی با رعایت دقیقترین احتیاطها در اجرای واکنش، ایجاد دقیق برخی از رفتارهای غیر منظم ممکن نیست. به اجبار این ناتوانی به عنوان یک خاصیت ذاتی دینامیک شیمیایی و نه نتیجه کنترل ناکافی شرایط تجربی منظور می شود.

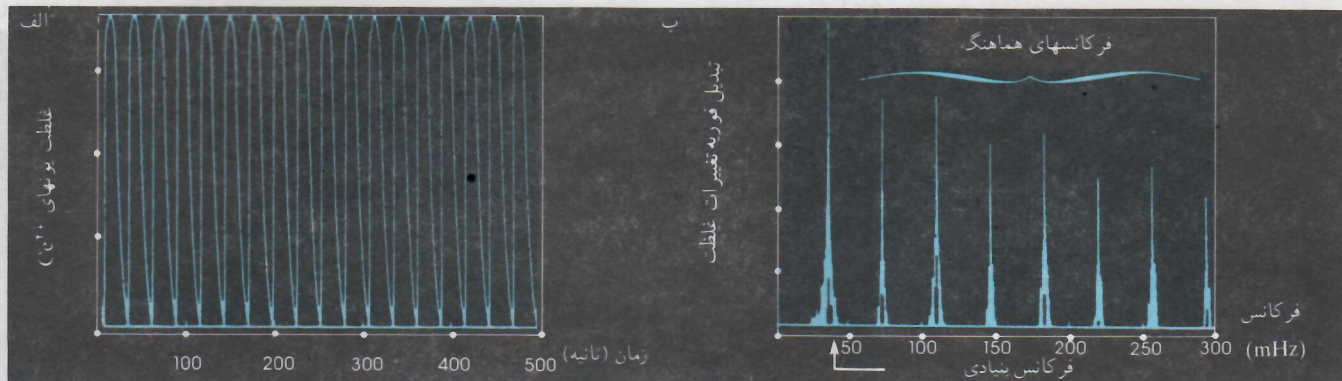
در عمل معلوم شد که یک تغییر بسیار کوچک پارامترهای تجربی مانند افزایش اندکی در انحراف از حالت تعادل ترمودینامیکی، کافی است تا روند نوسان کاملاً منظم را از بین ببرد (شکل ۲). اما در عوض، یک تحول متفاوت ناگهانی ظاهر می شود که از «درست عمل نکردن» نوسان کننده شیمیایی مشخص می شود و ظاهراً غیر قابل پیش بینی است. یا به عبارت دیگر به جای آنکه مانند یک روند تناوبی، تغییر رنگ منظم صورت گیرد، محیط بر حسب مقدار ماده به طور بسیار تفرقنی عمل می کند. بنابراین مشاهده کننده دیگر قادر به پیش بینی تغییر رنگ زرد - بیرنگی (یا برعکس) نیست و تنها کاری که می تواند بکند این است که اتفاقات را همان گونه که تدریجاً

دانشمندان برای پی بردن به غلظت لحظه ای اجزای مختلف شیمیایی در محیط واکنش، روشهای متعددی را به کار می برند. از آن میان به ویژه روش طیف - نورسنجی که شفافیت یک محیط در مقابل نوری با طول موج معلوم را تعیین می کند کاربرد زیادی دارد. فرض کنید که یکی از اجزای شیمیایی مقداری از نور را جذب کند، در این صورت هر چه تعداد مولکولهای این جزء در محلول زیادتر باشد، کاهش شدت نور، پس از عبور از محلول نیز بیشتر خواهد بود و بنابراین، این کاهش معیاری از غلظت مولکولهای مذکور است. روش پتانسیل سنجی نیز پیگیری تحول یک جزء معلوم را امکان پذیر می کند. برخی از الکترودهای غوطه ور در یک محلول می توانند به پتانسیل الکتریکی ای برده شوند که با لگاریتم غلظت یک یون معین متناسب است. علی رغم هر روشی که به کار برده شود، علائمی در اختیار خواهیم داشت که تابع یکنواخت غلظت اند. آنها مجموعه اطلاعات جامعی از داده های تجربی دقیق برای هر واکنشی فراهم می آورند تا بتوان به دلخواه از آنها بهره برداری کرد و مدلها را بررسی نمود (شکل ۳).

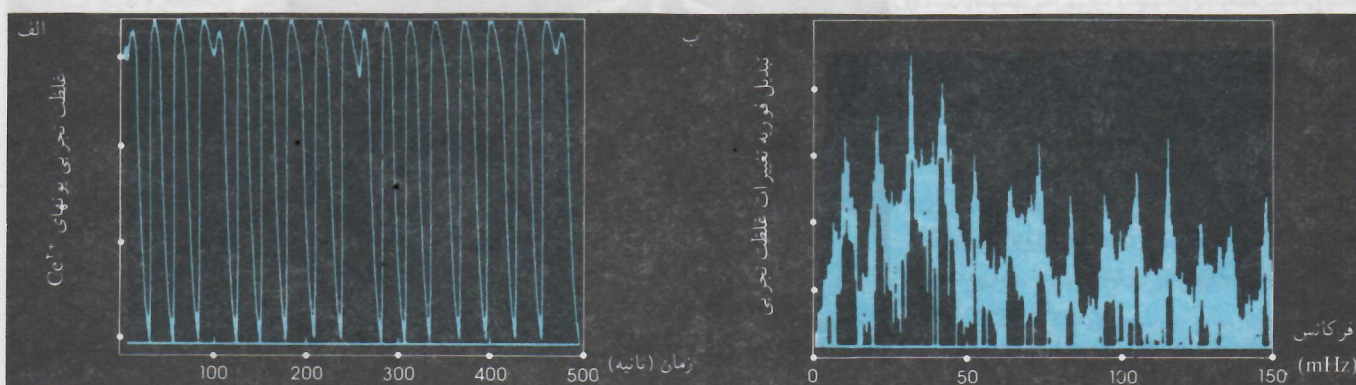
نوسانهای ناشی از بهم ریختگی

مقایسه نوسانهای تناوبی با نوسانهای ناشی از بهم ریختگی با هیچ

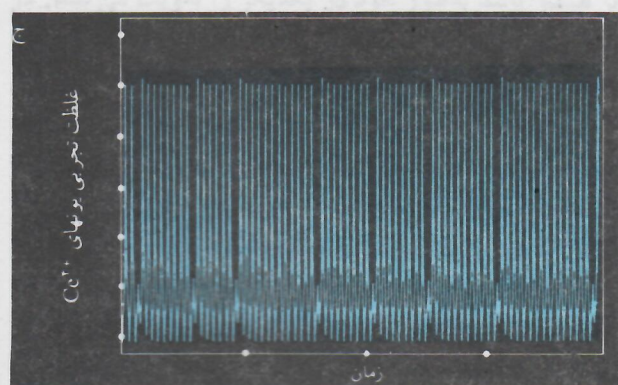
مجاور
که فسفر
رار دهیم
ی گردد.
باید به
سان نیز
ان باز که
می کنند.
دن شدید
میک، که
دینامیک
چ نوسانی
متفاوتی
در تحول
ن نیست.
مانعتی
می نماید.
می شویم
یکی از
ر لید کننده
د موجب
ماند. این
یک فرایند
رند بسیار
مل به نام
لت ایجاد
کنند. در
ما برعکس
ت مفاهیم
عمومیت
بلوسوف
ادلات یک
ای در گیر
سط فیلدها،
د (۲). اما
استفاده از
ند تناوبی
تاند؟ چه
ند؟ چطور
نیم؟ برای
ویم، باید
است فراتر
ارد که در
این منظور



شکل ۳. مطالعه کمی یک نوسان شیمیایی از یک طرف نگهداری دائمی محیط در حالت غیرتعادلی و از طرف دیگر اندازه گیری مداوم حداقل یکی از خواص محیط را ایجاد می کند. در شکل الف ثبت تغییرات لحظه ای غلظت یونهای Ce^{4+} در واکنش بلوسوف-ژاپوتینسکی ملاحظه می شود. برای این عمل از دستگاهی که در شکل ۲ تصویر شده است استفاده گردید. تبدیل فوری به علام (شکل ب) ثابت کرد که دقیقاً با یک



شکل ۴. بهم ریختگی اجباری یک معیار جدید است. برحسب آن تحولاتی وجود دارند که در ظاهر کاملاً بی نظم اند، ولی مع ذلک قوانینی بر آنها حکومت می کنند که به هیچ وجه اتفاقی نیستند. در تکرار آزمایش، که در شکل ۳ تصویر شده، کمی مقدار انحراف از حالت تعادل را زیاد کرده اند، در این صورت رفتار زمانی شکل (الف) ایجاد می گردد. علامت به دست آمده دیگر به هیچ وجه تناوبی نیستند. شکل طیف فوری (ب) هر نوع تردید بر روی این مسئله را از بین می برد. با تحلیل بیشتر نشان داده شد که نه اتفاق موجب چنین تحولی می شود و نه عدم کنترل کافی شرایط تجربی. این نتیجه با حل عددی یک سیستم دارای هفت معادله دیفرانسیل غیرخطی مورد تأیید قرار گرفت که در واقع سینتیک واکنش را نشان می دهد (ج). محاسبه باعث شد تا به طور قاطع رفتاری که با تغییرات ضعیف دامنه غلظت معین شده، باز یافته شود. در این مورد، پراکندگی منظم نوسانها و با دامنه بزرگتر، دقیقاً نظیر تصویر الف، مشاهده می شود.



امر غیرعقلانی را ذکر کنیم، یعنی وجود رفتارهایی را بپذیریم که هرچند ظاهراً بی نظم (بهم ریخته) اند، ولی در اطاعت از قوانین دقیق و کاملاً مشخص، بی نظم نیستند (جبر). به نحو دقیقتر می توان برخی از تحولات «بی قاعده» یا «هرج و مرج طلب» را به کمک مجموعه ای از معادلات که دارای هیچ متغیر یا اندازه اتفاقی نباشند کاملاً توصیف و بررسی کرد. در اینجا بیش از هر جای دیگر تشخیص ظاهر حقیقت اهمیت دارد. با محاسبات عددی این مفاهیم مورد بررسی و تأیید قرار گرفته اند. حل سیستمهای معادلات دیفرانسیل غیرخطی توسط کامپیوتر و ایجاد جریانهای الکتریکی معادل آنها

رخ می دهند ثبت بنماید. اما چطور می توان چنین تغییر ناخوشایندی را توجیه کرد؟ آیا این ظهور همان بهم ریختگی اجباری در شیمی است که قبلاً در سال ۱۹۷۳ روئل پیشگویی کرده بود (۷)؟ لازم است تا قبل از هر چیز ببینیم بهم ریختگی اجباری چیست. این اصطلاح در وهله نخست عجیب می نماید. زیرا دو کلمه ای را که در عرف حاکی از دو مسلك متناقض می باشند به یکدیگر پیوند داده است. کلمه آشوب موقعیتی را تداعی می کند که از نظر ترتیب دارای هیچ گونه نظم نیست و به این علت باید از هر نوع پیش بینی و ظاهراً اجبار به دور باشد. مع ذلک مجبور هستیم تا این

و تحلیل عملکردشان موجب شدند تا ماهیت و میدان انعطافهای نظری این معادلات تعیین شوند.

بهطوری که در جهان لاپلاس کاملاً قابل پیش بینی است، اگر دو جسم مشابه در شرایط کاملاً یکسان در يك لحظه تحت نیروی یکسان شروع به حرکت بنمایند، تحول آنها برحسب زمان بر روی مسیری کاملاً مشابه صورت می گیرد. برعکس، حرکت سریع و مغشوش جریان يك مایع در يك لوله به شرایط اولیه حساسیت زیادی نشان می دهد. مثلاً اگر در يك مایع جابه جایی دو ذره (گردوغبار) را که در آغاز فوق العاده نزدیک به هم بوده اند تعقیب نماییم، ملاحظه می شود که پس از مدتی برحسب مسیرهای کاملاً متفاوت، از یکدیگر انحراف قابل ملاحظه ای پیدا می کنند. به همین دلیل مدتهای طولانی تصور می شد که هر رفتار بهم ریخته ای مانند آشفتگی هیدرودینامیک دارای درجات آزادی بزرگ می باشد، اما در اینجا باید از مختصات کلیه مولکولهای سیال که در حال برخورد دائمی با یکدیگرند استفاده شود.

یافتن رفتار بهم ریخته در معادلات ریاضی سیستمهای دارای درجات آزادی کوچک، کاملاً غیرمنتظره بود، اما نتایج تجربی به ویژه در فیزیک امکان وجود آن را مورد تأیید قرار دادند.

مفهوم بهم ریختگی اجباری در مورد تحول سیستم يك واکنش شیمیایی به خوبی صدق می کند. به دو دلیل اثبات این امر مفید و نتیجه بخش بود. نخست آنکه در شیمی تسلط آزمایشگر بر آزمایش بسیار کمتر از الکترونیک یا مکانیک سیالات است، یعنی پژوهشگر شرایطی را پیشنهاد می کند، ولی واکنش تعیین کننده است. دوم آنکه حوزه کاربرد بالقوه این مفهوم در مجموعه پدیده های يك واکنش شیمیایی و همچنین ارگانیسمهای زنده بسط پیدا می کند. در واقع دست یافتن به این نتیجه به تلاشهای زیادی نیاز داشت تا علاوه بر غلبه بر شک و تردید اولیه، روی هم رفته قابل درک ترین توجیه نیز باشد. بعد از شناخت ماهیت ذاتی، اثرهای جدیدی که در واکنش بلوسوف-ژابوتینسکی ملاحظه شد، پژوهشگران در مورد داده های تجربی روشهای تحلیل دقیقتری را که توسط نظریه سیستمهای دینامیک اتلافی ارائه شده بودند به کار بستند. نتایج به دست آمده به وسیله گروه ما در بوردو و بعداً توسط سووینی^۱ و همکاران در دانشگاه تگزاس باعث شدند تا قبول کنیم «حوادثی» که موجب نوسانهای واکنش می شوند به هیچ وجه اتفاقی نبوده اند و دقیقاً بهم ریختگی اجباری وجود داشته است.

دومین مرحله قاطع پژوهشها مربوط به حل عددی معادلات دیفرانسیل رفتارهایی می شد که مشابه نتایج تجربی بودند (۹). يك سیستم شامل هفت معادله دیفرانسیل می تواند به نحو مؤثری همان نوع بهم ریختگی را ایجاد نماید (شکل ۲ ج). در این معادلات هر چه از اطلاعات شیمیدان درباره مکانیسم واکنش بیشتر بهره گرفته شود، نتیجه به همان اندازه مستدلتر می باشد. این فقط يك مدل «مقطعی»^۲ نیست، بلکه نمایشی است که از نظر شیمیایی نیز جایز می باشد. در شیمی وجود بهم ریختگیها با درجه آزادی کوچک کاملاً مورد تأیید قرار گرفته است.

بعد از نخستین مقالاتی که در این زمینه انتشار یافتند خواص ویژه

این نوع بهم ریختگیها به تفصیل مورد بررسی گروههای پژوهشی مختلف قرار گرفت و دانشمندان با سؤالات جدیدی مواجه شدند. تا کنون ما فقط درباره تجربیاتی بحث کردیم که در محیطهای کاملاً همگن انجام گرفته بودند. همگن بودن محیط از طریق بهم زدن شدید و ثابت به وجود می آید و بنابراین منطقی ظهور پدیده ها فقط به زمان بستگی دارد. حال اگر بهم زدن محلول متوقف شود، دیگر الزاماً محیط همگن باقی نمی ماند و در این صورت برای تحلیل کردن باید متغیرهای مکانی را نیز در نظر گرفت.

هنگامی که يك واکنش شیمیایی گام به گام پیشرفت می کند

هنگامی که به علت اتفاقی نامعلوم در ترکیب درصد سیستم واکنش شیمیایی يك ناهمگنی پدیدار شود (به عنوان مثال، يك سیستم همدمای هیدرودینامیکی در حال سکون را در نظر بگیرید) چه اتفاقی به وقوع می پیوندد؟ تقریباً در کلیه موارد محیط خود به خود به حالت یکنواختی بازمی گردد، اما به طور استثنایی گاهی ممکن است تحت برخی از شرایط که در ارتباط با واکنشهای شیمیایی غریبه است، به نحو متفاوتی عمل کند. موضوع بحث این مقاله نیز همین است. در این مورد بدون آنکه بازگشت به حالت همگن مشاهده شود، يك پیشرفت گام به گام برای واکنش ملاحظه می گردد. این واکنش با «جبهه ای» از غلظت که در میان محیط دقیقاً مانند يك موج مهاجرت می کند صورت می گیرد. علی رغم آنکه وجود امواج شیمیایی در سال ۱۹۰۶ توسط شیمیدان آلمانی لوتر^۱ مطرح شده بود (۱۰)، ولی کشف واقعی آن اواسط دهه ۱۹۶۰ توسط ژابوتینسکی صورت گرفت. بررسی کسی آنها حتی در این اواخر یعنی اوایل دهه ۱۹۸۰ انجام گرفت. زیرا در این سالها بود که وسایل نوین تحلیل و تصاویر کامپیوتری معادلات، در دسترس پژوهشگران قرار گرفت (۱۱). چطور می توان امواج شیمیایی را مشاهده کرد؟ پژوهشگران مخلوطی از مواد، از نوع واکنش بلوسوف-ژابوتینسکی را در ظرف ته صاف (ظرف پتری) طوری قرار می دهند که بتوان به روی قشر نازکی از مایع کار کرد. در آغاز محلول به دقت بهم زده می شود و سپس آن را رها می نمایند. پس از چند لحظه، همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، ناهمگنی غلظت واکنشگرهای مختلف موجب تغییر رنگهای موضعی می شوند. آغاز عمل غالباً به علت وجود يك حیات یا ذره گردوغبار می باشد. از این نقاط حلقه هایی رنگی رشد پیدا می کنند که عنصر مرئی امواج شیمیایی غلظتی محسوب می شوند (شکل ۵ الف). این امواج مشابه امواجی که از انداختن يك سنگ در حوض ایجاد می شوند نیستند. مع ذلک مقایسه بیشتر ضرورتی ندارد، زیرا برعکس موجهای آب، امواج شیمیایی در محیطهای کاملاً دور از حالت تعادل به وجود می آیند و مکانیسم و پیشرفت آنها به طور محسوس متفاوت می باشد.

دلیل این امر تأثیر مزدوج شدن دو فرایند است. یکی خود واکنش شیمیایی و دیگری نفوذ مولکولهای مختلف تشکیل دهنده محلول می باشد. مولکولهای اضافی يك جزء معلوم از همان نقطه ای که توسط واکنش شیمیایی به وجود آمده، به علت برخوردهای فراوان، در يك مسیر زیگززاگ منتشر می شوند. این طریق حرکت اتفاقی

1. R. Luther

1. H.L. Swinney 2. «Ad-hoc»



الف



ب



ج

شکل ۵. یک موج شیمیایی، جبهه‌ای از غلظت است که در میان محیط یک واکنش شیمیایی و با دینامیک کاملاً غیرخطی پیشرفت می‌کند (مانند واکنش بلوسوف - ژابوتینسکی). این پدیده از جفت شدن واکنش شیمیایی و نفوذ ماده ایجاد می‌شود. اغلب اوقات به خاطر راحتی، مشاهدات در قشر نازکی صورت می‌گیرد (در حدود میلی متر). ساختارهای به وجود آمده غالباً دارای اشکالی هندسی آشنایی مانند این سه تصویر لحظه‌ای هستند. ساختارهای موسوم به هدف از حلقه‌های غلظتی تشکیل می‌شوند که به طور شعاعی و با سرعت ثابت از یک نقطه مرکزی دور می‌شوند (شکل الف). در شکل ب، تصویر دیگری از امواج چرخشی در سمتهای متضاد ملاحظه می‌گردند که تحت عملیات عددی قرار گرفته و با رنگهای صوری بازسازی شده است. در وسط به طور واضح قطع شدن دو جبهه مخالف مشاهده می‌شود (رنگ زرد). مشاهده امواج شیمیایی حجیم به طور عملی بسیار حساستر است (شکل ج). در این تصویر یک مارپیچ که خود به خود در لوله آزمایش به قطر ۸ میلی متر به وجود آمده ملاحظه می‌شود که به طور خاصی شایان توجه می‌باشد.

که آتش علفها را ازین می‌برد، این امواج نیز برخی از اجزاء را به مصرف می‌رسانند. بنابراین عموماً مشخصات مشابهی ملاحظه می‌شوند. برای نمونه می‌توان به‌ویژه از خاموش کردن جبهه‌های موجی مخالف و زیان خاموشی مناسب تا عبور یک موج جدید نام برد. البته مقیاسات زمانی مورد استفاده آشکارا از یکدیگر متفاوت‌اند!

برای روشن کردن بیشتر خواص کمی این امواج شیمیایی باید اندازه‌گیریهای دقیقی صورت گیرد. چند سالی است که این نوع بررسیها توسط گروههای پژوهشی متعدد در استانفورد آمریکا، دورتموند آلمان و بوردو فرانسه آغاز شده‌است. آنها مسیر تحول امواج را در ظرف پتری پیگیری می‌نمایند. در این بررسیها به تمام

باعث دور شدن تدریجی آنها از نقطه مبدأ می‌شود و واکنش گام به گام به‌راه می‌افتد. اما از آنجا که نفوذ پدیده‌ای نسبتاً کند است، این امر سرعت کم پیشرفت امواج شیمیایی را که نوعاً در حدود یکدهم میلی متر در ثانیه می‌باشند توجیه می‌نماید.

می‌توان به کمک تصویری بسیار ساده اساس روند پیشرفت موج شیمیایی را درک کرد. آتش گرفتن یک چمنزار را در نظر بگیرید، علفها به تدریج می‌سوزند و تا مجدداً قالی سبز به وجود نیاید، هیچ جبهه‌ای از شعله نمی‌تواند دوباره ظاهر شود. علاوه بر آن اگر دو جبهه مخالف یکدیگر وجود داشته باشند، یکی دیگری را خاموش می‌کند. ایجاد یک ضد آتش شیوه بسیار شناخته شده‌ای جهت مبارزه با آتش سوزی است، در مورد امواج شیمیایی نیز چنین است. همان گونه

ظرف به طور یکنواخت نور می تابانند و سپس نور انتقال یافته را ثبت می کنند. همانند بررسی سریع واکنشهای شیمیایی، جذب نور توسط برخی از سازندها در واقع غلظت آنها را تعیین می کند، اما علاوه بر آن، باید اطلاعاتی از تغییرات فضایی غلظت نیز کسب کرد. برای این منظور فقط از یک آشکارساز نوری استفاده نمی کنند، بلکه صدها آشکارساز به کار می برند تا کلیه اتفاقات در هر نقطه ظرف روشن بشود. روش دیگر تصویربرداری ویدیویی از محلول است. در هر دو حالت داده ها در یک کامپیوتر ذخیره می شود تا بعداً نقطه به نقطه چگونگی تغییرات موضعی غلظت را بر پرده ظاهر سازد (شکل ۶). با این داده ها می توان شکل موج و به خصوص شکل جبهه های موجی را که غالباً مسئول تغییرات بسیار زیاد غلظت هستند مورد بررسی قرار داد. همچنین می توان سرعت پیشرفت موجها را اندازه گرفت و پارامترهای مختلفی را که مشخص کننده محیط اند تعیین کرد. برای این منظور از طریق نظری تلاشهای زیادی صورت گرفته است تا این دیدگاههای مختلف درک شوند. مشکلات حل معادلاتی که از جفت شدن واکنش شیمیایی و نفوذ مولکولها به دست می آیند باعث شد تا از مدل های بسیار ساده کمک گرفته شود. این مدلها می بایستی دارای کمترین متغیرها باشند. علی رغم ساده کردن چند مرحله ای این مدلها، نتایج ریاضی به نحو رضایت بخشی خواص اساسی امواج شیمیایی را نشان می دهند.

شکلهای مختلف امواج شیمیایی

این زمینه پژوهشی هنوز بسیار غنی است و به پیشرفت خود ادامه می دهد. در مقایسه با حلقه های غلظتی، شکلهای پیچیده تری از امواج شیمیایی نیز ملاحظه شده اند، به ویژه اگر از یک نقطه جبهه موج گردشی دورانی به هم بریزیم، به عنوان مثال، می توان توسط یک پی پت بر روی آن دمید، در این صورت پدیده شگفتی رخ می دهد. حلقه پاره می شود و دو انتهای آزاد به دور خود شروع به چرخش می کنند تا دو مارپیچ متقارن که در جهت مخالف هم پیچ خورده اند به وجود آیند (شکل ۵ ب). در چندین تجربه وجود امواج شیمیایی حجیم به شکل مارپیچ یا استوانه را ثابت کرده اند (شکل ۵). با این وجود اجرای عملی این مشاهدات بسیار حساس می باشند، زیرا با چنین شکل هندسی جلوگیری از ایجاد جریانهای همرفت در مایع بسیار دشوار است. از طرف دیگر در حالی که نظریه امواج دو بعدی تقریباً به حد کمال خود رسیده است، نظریه امواج سه بعدی هنوز در دست تکامل است.

یک دیدگاه اساسی امواج شیمیایی که هنوز در پرده ابهام قرار دارد عبارت از فرایندی است که ظهور یک جبهه موجی را باعث می شود یا به عبارتی دیگر باید دید چه کسی چمنزار را به آتش می کشاند؟ دلایل زیادی برای این عمل جنایتکارانه وجود دارد، از جمله وجود یک دلیل «بیرونی» در محیط واکنش مانند غبار بسیار ریز یا یک اشکال در سطح ظرف باعث تغییر بسیار موضعی سینتیک واکنش می شوند. در این حالت با ایجاد ناهمگنی در ترکیب محیط اطراف، موج متولد می شود. البته این ناهمگنی برای نشان دادن یکی از ویژگیهای شرایط حد به کار می رفت که به عبارتی غیر قابل شناسایی بود. پژوهشگران دیگر بدون آنکه این احتمال را رد کنند اعلام کرده اند که افزایش زیاد از حد غلظت نیز می تواند یک منشا

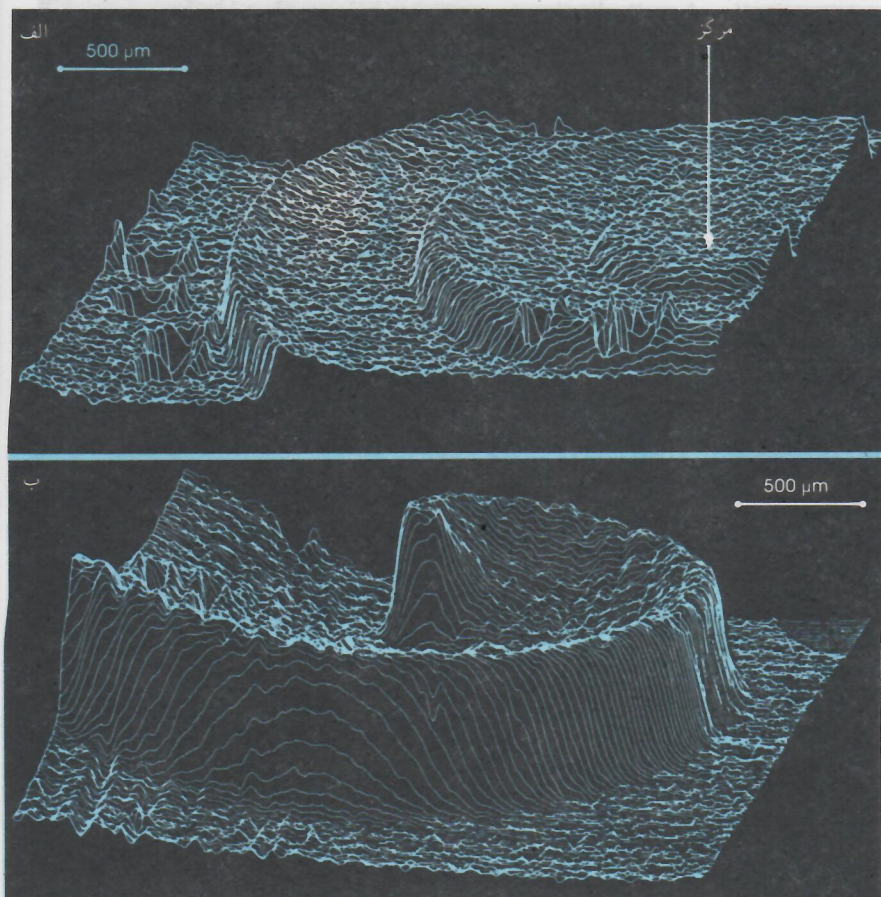
انتخابی قابل تصور باشد. مثلاً کم و زیاد شدن خود به خود غلظت به طور موضعی، در بالاتر از موقعیت بحرانی دقیقاً همان اثر ناهمگنی را داشته باشد. در واقع علی رغم ظاهر ساده آن، مسئله پیدایش نظم بر اثر نوسان، به مرکز بحثی هر چند قدیمی ولی از همیشه بنیادتر بر می گردد و بنابراین یک بار دیگر نقش قوی احتمالی بودن قوانین فیزیکی پدیدار می شود. در حال حاضر تسلط بر شرایط تجربی به قدری در مرحله ابتدایی است که نمی توان مشاهدات و اندازه گیریها را به طور یکسان توجیه کرد و تجربه را تحلیل نمود.

در این باره باید توجه را به سوی مشکل درجه اول این آزمایشها که تا به امروز هم راه حلی برای آن پیدا نشده است معطوف کرد. این مشکل عبارت از نگهداری دائمی محیط در یک حالت غیر تعادلی است، به طوری که فقط پدیده های واکنش نفوذ رخ دهند. در حقیقت هر واکنش شیمیایی مواد اولیه را به مصرف می رساند تا محصولات پایانی را تولید کند، بنابراین باید تغذیه مواد اولیه و تخلیه محصولات تضمین گردد تا از ایجاد جریانهای همرفت جلوگیری شود، از طرف دیگر نفوذ ضرورتاً دارای نقش درجه دوم و قابل صرف نظر در انتقال مواد می باشد. بنابراین هیچ یک از تلاشها تا به امروز موفق نبوده اند. ساده ترین راه حل مشکل فوق افزایش یک ژل به محیط واکنش است. ژل از به وجود آوردن همرفت جلوگیری می کند، ولی با نفوذ مولکولها نیز منافاتی ندارد. متأسفانه به دلیل خشن بودن شیمیایی و پایداری در از مدت در محیط شیمیایی راه حل کاملی به شمار نمی آید. به همین دلیل تقریباً اغلب اوقات حداکثر توانایی ما اجباراً محدود به مشاهده پدیده هایی است که ذاتاً گذرا هستند (متأسفانه چون راه مستقیمی جهت دستیابی به نتایج قانع کننده و تأیید نظریه هایی که اهمیت بیش از حد لزوم به آنها داده شده است وجود ندارد، اختلاف شدیدی بین نتایج تجربی و پیش بینیهای نظری دیده می شود).

ساختارهای تورینگ*

حداقل به طور نظری، حوزه پدیده هایی که بر اثر جفت واکنش شیمیایی-نفوذ به وجود می آیند، بر اثر امواج شیمیایی از بین نمی روند. در سال ۱۹۵۲ تورینگ ریاضیدان مشهور انگلیسی در یک مقاله مشهور تحت عنوان اساس شیمیایی مودفون (۱۲) وجود احتمال دیگری را بیان کرد. این احتمال، به وجود آمدن یک توزیع ناهمگن ایستا، در ترکیب درصد شیمیایی می باشد که دیگر پخش نمی شود و به طور دقیقتر این نوع توزیع، هنگام جوابهای معادلاتی را معلوم می دارد که توجیه کننده رفتار محیط شیمیایی و انتقال مواد از طریق نفوذ می باشند. در برخی از این حالات که به دقت انتخاب شده بودند معلوم شد که محلولهای پایدار مستقل از زمان بوده و به مختصات فضایی بستگی دارند، در حالی که برعکس محلولهایی که مختصات فضایی یکنواخت ندارند پایدار نیز نمی باشند. بنابراین می بایستی در محیطی که در ابتدا هیچ جهتگیری خاصی ندارد یک سازمان یابی فضایی خود به خود ملاحظه شود (حتی اگر این محیط در محلی ثابت و یکنواخت قرار گرفته باشد). چنانکه به زودی خواهیم

* ساختارهای Turing، ساختارهای فرضی محاسبه ای از طریق کامپیوتر هستند که برای درک مدل های حقیقی به کار برده می شوند. - م.



شکل ۶. این تصاویر ساختارهای فضایی یا فضایی-زمانی هستند که در روشهای جدید عددی کردن و عملیات تصویری عبور از کیفیت به کمیت را نشان می‌دهند. به کمک چنین روشی از این پس ترسیم نقشه مقاطع غلظتی در هر لحظه دلخواه امکان پذیر است. بر روی این دو تصویر تجسمی واحد دلخواه، غلظت در قشر نازکی از محیط پلوسوف - ژابوتینسکی نشان داده شده است. در شکل (الف) حلقه‌های هدف و در شکل (ب) مرکز یک ماریچ ملاحظه می‌شوند. برحسب ترکیبات، این مقاطع نمایش کمی غلظت آزمایشهای مربوط به شکلهای ۵ الف و ۵ ب را نشان می‌دهند.

مورفوزنی نهایتاً از طریق روش تورینگ انجام خواهد گرفت. برای این منظور باید معادلات واکنش-تفوذ مدلهای مقطعی را با استفاده از روشهای جدید محاسبات عددی حل کرد. علی‌رغم یک مشخصه صوری غیرقابل انکار آن، این پژوهش به نتایج شگفت‌آوری منجر می‌شود. مثلاً امروزه دیگر می‌توان با استفاده از این روش شکل و نحوه رشد اندامهای گیاهی را با ساختار هندسی مشابه برگ تقلید نمود یا همچنین دلایل پشم نداشتن پستاندارانی مانند زرافه، گورخر، یوزپلنگ و غیره را با توجه به اطلاعات کسب شده به سادگی به علت اندازه جنین حیوان دانست. بنابراین حتی اگر امروز دلیل کاملاً قانع‌کننده‌ای در اختیار نباشد، نباید این مسئله را نفی نمود که پدیده‌های بسیار عمومی زیست‌شناختی مانند مورفوزنی و متامری که دارای ظاهری پیچیده هستند می‌توانند از مجموعه فرایندهای بسیار بنیادی شیمی‌فیزیکی ناشی شوند.

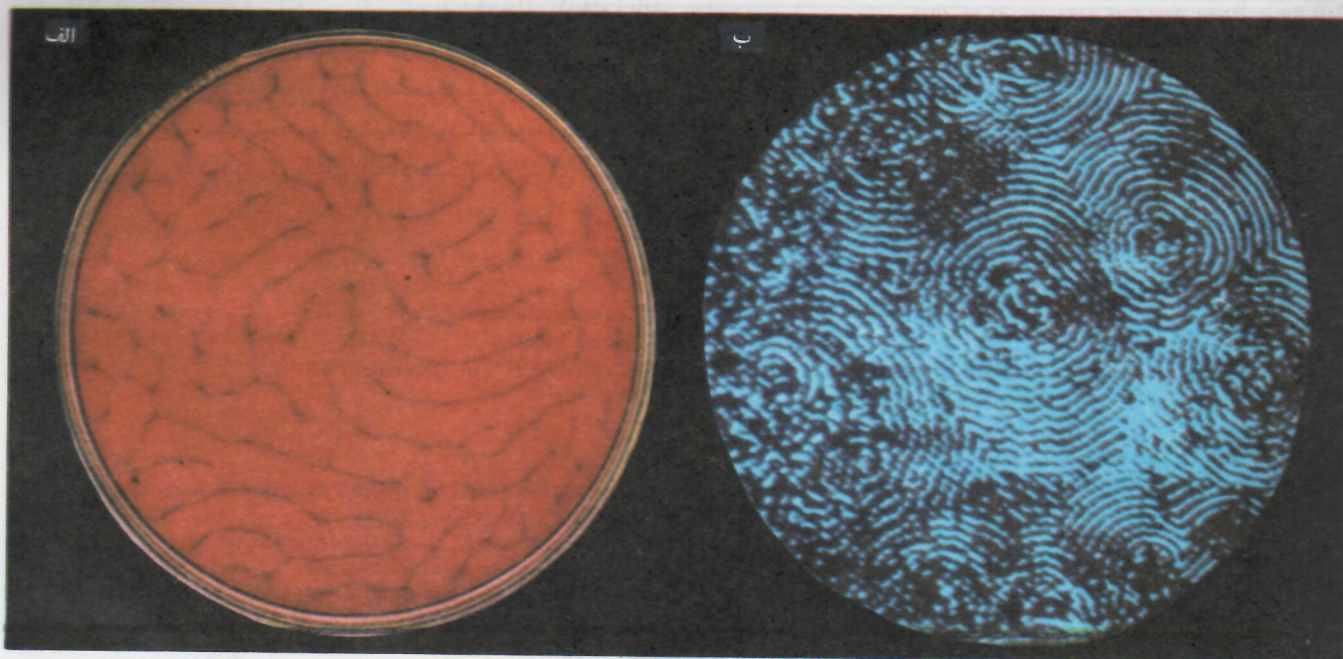
از شیمی تا زندگی

فهرست رفتارهای خاصی که در تحول یک سیستم شیمیایی در حالت غیرتعادلی قابل مشاهده می‌باشند به چند مثالی که در فوق ذکر شدند محدود نمی‌شوند. این موضوع به قدری غنی است که هنوز موضوع بحثهای فراوانی است (۱۴). در واقع واکنش شیمیایی در محیط همگن قادر به هدایت مقتضیات در مسیری است که مدت‌های متمادی کسی برای آن ارزشی قائل نمی‌شد. از این کاربردهای قابل‌تصور نوسانهای شیمیایی می‌توان به طور

دید چنین نتیجه‌ای هیچ فایده‌ای از نظر عقلانی و عرفی ندارد. قابل ملاحظه‌ترین نکته این نتیجه یافتن یک مکانیسم عمومی‌ای است که بر ایجاد هر میدان مورفوزنی حاکم باشد. همین امر باعث شد تا تورینگ پژوهشهای خود را به این امر معطوف نماید. هرچه مثالهای انتخاب شده از میان الگوهای واکنشی-علی‌رغم فرضی بودنشان - از الگوهای شناخته‌شده ارگانیسم موجودات زنده ساده‌تر باشند، این طرز فکر نیز مقبولتر است.

در حال حاضر ساختارهای مشهور تورینگ تقریباً تنها به بررسیهای نظری محض، حداقل در یک محیط پیوسته، می‌پردازند. (در این مقاله این محیط به شکل اندکی متفاوت تر تقسیم بندی می‌شود (۱۳)). با وجود این دلایل موجود نشان می‌دهد که به کاربردن تجربی این ساختارها موفق نبوده است، زیرا باید قبل از هر چیز بر مشکلات نگهداری محیط در یک حالت غیرتعادلی که قبلاً ذکر شد غلبه نمود. برای این منظور باید شرایط خاصی فراهم کرد که هم در ارتباط با واکنش شیمیایی باشد و هم بتواند ضرایب نفوذ اجزای مختلف را از هم دور کند. ولی برای رسیدن به این هدف درباره بهترین عوامل آنها هنوز تقریباً چیزی نمی‌دانیم. به طور خلاصه کشف یک ساختار تورینگ بستی زیادی به رقابت خوب مقتضیات واکنش دارد.

در حال حاضر، علی‌رغم فقدان قطعیت مطلق درباره روش تورینگ نه تنها چیزی مانع بهره‌برداری بیشتر از آن نیست، بلکه برعکس حتی اثبات شایستگی یا عدم شایستگی ساختار احتمالی در مکانیسم



نقاطی که جریان نزولی وجود دارد به اثبات رسیده است. آنچه در شکل (ب) دیده می شود نیز عکس چاپ دجیتال نیست. جریان همرفت به نحو بسیار خشنی به طور تدریجی ساختارهای مورد نظر را در یک قشر ۳٫۵ میلی متری واکنشگر بلوسوف - ژابوتینسکی منهدم می کند. در این تصویر رنگی نتیجه این عمل بازسازی شده است. این نوع ساختار شیمی - همرفتی که ظاهراً اهمیت اساسی هنری دارد به سهولت قابل ملاحظه است.

شکل ۷. تنوع شکلهای حاصل از جفت شدن جریان همرفت و یک واکنش شیمیایی (ظاهراً هر واکنش شیمیایی) دارای محدودیتی نمی باشد. به عنوان مثال در اینجا دو تصویر ملاحظه می شود که به علت شباهت آنها به ساختارهای زنده برگزیده شده اند، شکل الف تصویر مغز یک گوسفند نیست، بلکه محلول دی تیو آزونات در تولوئن می باشد که توسط نور مرئی پرتو دهی شده است. همرفت در قشری به ضخامت ۵ میلی متر باعث تشکیل حلقه های بنارد می شود. وجود آنها توسط تجمع مقارن یک گونه در

(نوسان کننده های بنیادی) برای ایجاد این ساعت فرضی دوره فعالیت خود را تنظیم می کنند. ظاهراً ریتم زیست شناختی موجب دخالت سیستم های دینامیکی ای می شود که بایکدیگر به طور پیچیده ای جفت شده اند و در حال حاضر نیز امیدی به یافتن راه حل در آینده نزدیک وجود ندارد.

در صورتی که جریانهای همرفت دخالت نمایند ساختارهایی ایجاد می شوند که تنوع آنها مرگبجه آور است. با وجود این نباید گول خورد، زیرا حتی اگر با ساختارهایی که بلافاصله مورفولوژی برخی از اندامها را به یاد می آورند مواجه شویم، این تشابه فقط ظاهری است و فراتر نخواهد رفت. علی رغم این مشکلات اگر بدانیم که ماده خنثی نیز قادر به تولید خود به خود یک چنین شکلهای متنوعی می باشد، خود نیز ارزشمند است. اما هیچ کس نمی تواند ادعا کند که چون فرایندهای شیمی فیزیکی کاملاً معلومی برای ایجاد آنها کافی است، بنابراین خصوصیت حیات باید در آنها خلاصه شود.

در مجموع، طرز فکر اساسی حاصل این است که علی رغم نیروهای بین مولکولی، یک سیستم شیمیایی به دور از تعادل تحت شرایطی می تواند به طور پیوسته با مختصات فضایی با زمان متحول شود. واکنش شیمیایی می تواند خالق ریتم و شکلهای مختلف باشد و لذا از یک نواختی و یک شکلی به درآید. این همان چیزی است که علت برخی از رفتارهای موجودات زنده را توجیه می نماید و با کمک قوانین متداول فیزیک، راههایی برای درک نکات اصولی پدیده های خود سازمان یافته، در دسترس می گذارد، زیرا می دانیم که برخی از سیستم های شیمیایی برای اثبات مدلهای نظریه های عملکرد سیستم های

خاصی از اندازه گیری زمان نام برد و همان طور که می دانیم بشر از قرن ها قبل برای اندازه گیری زمان از نوسان کننده های مکانیکی و سپس از نوسان کننده های الکترونیکی کمک گرفت. ولی از این پس می توان نقش اندازه گیر را به یک واکنش شیمیایی واگذار نمود. عمل این واکنش تنظیم کار چیزی است که به نام ساعت شیمیایی خوانده می شود. اولین نمونه این وسیله عجیب در سال ۱۹۷۳ ساخته شد (۱۵)، که به علت حجیم و گران بودن و دارا بودن دقت محدود، غیر مفید و بدون آینده اقتصادی بود. اما این وسیله جدید اندازه گیری زمان از نظر درک علمی با اهمیت بود و در عمل به نحو تکان دهنده ای مفهوم زمان «ترمودینامیکی» را محسوس ساخت. ذات این زمان «سینتیکی» نیست زیرا نه تعریف آن به جا به جایی فضایی یک مختصات مکانی مربوط می شود و نه اندازه آن.

کلید ساعت مشهور و اسرار آمیز بدن که غالباً منشأ ریتم زیست شناختی به آن نسبت داده می شود، می تواند همین نوسان باشد. از اواخر دهه ۱۹۵۰ این دیدگاه دیگر یک اندیشه محض نیست. در همان سال متوجه شدند که برخی از واکنشهای متابولیسمی دارای مشخصه نوسان هستند. در میان این واکنشها کلیکولکافت از همه مشهورتر است زیرا در زنجیره انرژی سلولی جای بسیار مهمی دارد. این واکنش که از نظر آزمایشگاهی مورد بررسی زیادی قرار گرفته و به خوبی مفهوم گردیده است با دوره تناوبی حدود دقیقه نوسان می کند که این دوره تناوبی در مقیاس زمانی ما دوره تناوبی قابل قبولی می باشد. با وجود این به منظور نتیجه گیری نهایی باید علی رغم مشکلات فهمید که چگونه سلولهای یک موجود زنده

7. D. Ruelle, *Trans. New York Acad. Sci.*, 35, 66, 1973.
8. J.L. Hudson, J.C. Mankin, *J. Chem. Phys.*, 74, 6171, 1981; J.S. Turner *et al.*, *Phys. Lett.*, 85A, 9, 1981.
9. P. Richetti, A. Arneodo, *Phys. Lett.*, 109A, 359, 1985.
10. R. Luther, *Z. Elektrochem.*, 12, 596, 1906.
11. J. Ross *et al.*, *Science*, 240, 460, 1988.
12. A.M. Turing, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, B237, 37, 1952.
13. J. Breton *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 83, 551, 1986.
14. C. Vidal, P. Hanusse, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 5, 1, 1986.
15. A. Pacault *et al.*, *C.R. Acad. Sci. Paris*, B280, 157, 1975.

برای اطلاعات بیشتر

- C. Vidal, H. Lemarchand, *La réaction créatrice: dynamique des systèmes chimiques*, Hermann, 1988.
- G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley, 1977.
- R.J. Field, M. Burger (eds), *Oscillations and traveling waves in chemical systems*, Wiley, 1985.
- A. Babloyantz, *Molecules, dynamics, and life*, Wiley, 1986.
- P. Bergé, Y. Pomeau, C. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Hermann, 1984.

زنده الگوی تجربی خوبی محسوب نمی شوند. درحالی که هنوز باید کارهای زیادی در این محدوده صورت گیرد، ولی حداقل راه تلاش گشوده شده است. در هماهنگی با زیست شناسی مولکولی، ولی به طود کاملاً متضاد، دینامیک سیستمهای شیمیایی باید به تدریج از جلد اسرارآمیز خود به درآیند تا باعث اتحاد شیمی و زندگی گردند.

ترجمه کریم کوشا

• Les ondes chimiques

Christian Vidal

La Recherche, N° 216, December 1989

مراجع

1. B.P. Belousov, in *Sbornik referatov po radiatsionni meditsine 1958*, Medgiz, Moscou, p. 149, 1959.
2. D. Ruelle, F. Takens, *Comm. Math. Phys.*, 20, 167, 1971.
3. C. Vidal, *J. Chim. Phys.*, 84, 1279, 1987.
4. R.J. Field *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8649, 1972.
5. R.A. Schmitz *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 67, 3040, 1977; O. Rössler, K. Wegmann, *Nature*, 271, 89, 1978.
6. C. Vidal *et al.*, *C.R. Acad. Sci. Paris* C289, 73, 1979.

حذف سریع حبابهای بورت

مشکلی که اغلب هنگام تیتراسیون پیش می آید ایجاد حباب در نوک بورت است. روشهای متداول برای حذف حباب به خاطر انتظاری که برای خروج آن کشیده می شود و تغییر و همراه با اتلاف محلول استاندارد می باشد. روشی که در زیر شرح آن می رود هم برای شاگرد و هم برای مربی موفقیت آمیز است. با این روش حباب در کمترین زمان و با کمترین مصرف محلول از نوک بورت خارج می شود.

تقریباً یک میلی لیتر از محلول استاندارد را به داخل بورت بریزید. شیر بورت را باز کنید و بگذارید محلول، لوله زیرین شیر را کاملاً پر کند، سپس شیر را ببندید. همان طور که شیر بسته است بورت را وارونه کنید، به طوری که شیر به طرف بالا و قسمت بالای بورت به طرف پایین بیاید. شیر را ۱۸۰° بچرخانید. عمل چرخاندن باید به سرعت انجام گیرد، چرا که مقدار محلول موجود در نوک بورت محدود است. در این مرحله دقت کنید حباب خارج شده باشد. بورت را به حالت اول برگردانید و آن را از محلول استاندارد پر کنید. بورت برای تیتراسیون آماده است. اگر بورت تمیز باشد همین یک بار برای خروج حباب کافی است، در غیر این صورت می توانید تا آنجا که لازم باشد دستور کار را تکرار کنید.

• *Journal of Chemical Education*, June 1989